

PROGRAMME

N° 523

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 3 mars 1893

PAR

Joseph COUDERC

Né à Thézan (Hérault)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E. DIACON (I. P. ☉),	DIRECTEUR.	<i>Chimie générale.</i>
F. JEANJEAN (I. P. ☉).....		<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (A. ☉).....		{ <i>Histoire naturelle des médicaments.</i> <i>Botanique.</i>
N.		
N.		<i>Physique</i>
N.		<i>Pharmacie.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours	<i>Physique.</i>
GAY, agrégé, chargé du cours...	<i>Pharmacie galénique.</i>
ASTRE, chargé du cours.....	<i>Chimie minérale.</i>
IMBERT, chargé du cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours ..	<i>Matière médicale.</i>
GAY, agrégé	<i>Organographie.</i>
ASTRE, agrégé.....	<i>Pharmacie chimique.</i>

AGRÉGÉS

MM. G. MASSOL (A. ☉).
F. GAY. (A. ☉).
C. ASTRE (A. ☉), chargé des fonctions.

Secrétaire: H. GOT (I. P. ☉).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ☉).

NOTA.—L'École de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE CHLORHYDRIQUE PUR

$\text{HCl} = 36.37.$

Historique. — La découverte de l'acide chlorhydrique liquide paraît remonter au XV^m^e siècle. Basile Valentin en fait mention dans ses écrits sous le nom d'esprit de sel.

Plus tard, Priestley, en 1772, recueille le gaz HCl sur la cuve à mercure. Son caractère acide avait fait supposer qu'il renferme de l'oxygène comme tous les acides.

En 1810, Davy détruisit cette erreur, et montra que le gaz Hcl ne renferme que du chlore et de l'hydrogène.

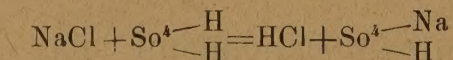
Formation. — L'acide chlorhydrique se forme par l'union directe et sans contraction de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. (Synthèse).

Il prend encore naissance dans l'action du chlore sur un grand nombre de combinaisons hydrogénées, et de l'hydrogène sur beaucoup de chlorures métalliques; par l'action de l'eau sur les chlorures des métalloïdes (chlorure de phosphore) et sur les chlorures d'acides (chlorure de sulfuryle) et même sur certains chlorures métalliques à une température élevée. (chlorure de magnésium).

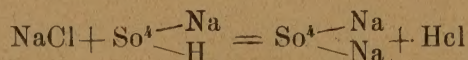
Enfin, le chlore décompose un grand nombre de matières organiques avec production d'Hcl et d'un composé chloré dans lequel l'hydrogène a été remplacé par du chlore.

Préparation. — Sa préparation dans les laboratoires ainsi que dans l'industrie est basée sur la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique.

A une température peu élevée, une seule molécule de NaCl est décomposée.



Si on élève suffisamment la température, on décompose une deuxième molécule de NaCl.



On se sert d'un ballon muni : 1° d'un tube de sûreté en S, 2° d'un tube à dégagement.

On introduit d'abord le NaCl, puis, par le tube en S, l'acide sulfurique. Le chlorure de sodium ordinaire donne un dégagement de gaz tumultueux aussi le remplace-t-on par le sel fondu qui, plus compact, se décompose régulièrement à une douce chaleur. On recueille le gaz sur la cuve à mercure à cause de sa grande solubilité dans l'eau.

Composition. — On peut démontrer sa composition par la synthèse citée plus haut, ou par l'analyse, en le décomposant

par le potassium qui s'empare du chlore et laisse l'hydrogène en liberté et mesurant les volumes primitif et final.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur très irritante qui provoque la toux. Exposé à l'air humide, il s'hydrate et donne d'abondantes fumées blanches épaisses.

On l'a liquéfié à 10° par une pression de 40 atmosphères.

Il se concrète à -115° .

Il est très soluble dans l'eau, qui, à 0° , en dissout 500 fois son volume. C'est sur cette propriété qu'est basé l'emploi de sa solution aqueuse appelée acide chlorhydrique.

Solution d'acide chlorhydrique. — On fait rendre le gaz HCl dans des flacons de Woulf aux $\frac{2}{3}$ pleins d'eau distillée à cause de l'augmentation de volume du liquide au fur et à mesure de sa saturation. On plonge ces flacons dans des terrines en grès remplies d'eau froide, car l'eau dissout d'autant plus de gaz que sa température est moins élevée. Le premier flacon est destiné au lavage du gaz ; il contient peu d'eau et ne doit pas être refroidi. De plus, les tubes qui amènent le gaz, ne doivent pas plonger profondément dans le liquide, car la dissolution étant plus dense que l' H^2O , les couches saturées gagnent le fond. On remarque en effet des stries se dirigeant vers le bas.

Impuretés. — L'acide fourni par le commerce est impur. Il est coloré en jaune par du chlorure ferrique ; il renferme, en outre, de l'acide sulfurique, sulfureux et du chlorure d'arsenic.

On le purifie en le distillant avec un peu d'hypophosphite de baryum $(PhO^2H^2)^2Ba$, après y avoir fait passer quelques bulles de chlore pour transformer SO^2 en SO^4H^2 .

On reconnaît la présence de Fe^2Cl^6 par le ferrocyanure de potassium $FeCy^6K^4$ qui donne un précipité bleu de Prusse.

De SO^4H^2 , par le chlorure de baryum BaCl^2 qui donne un précipité blanc de SO^4Ba , insoluble dans beaucoup d'eau, et AzO^3H ;

L'As sera décelé en faisant bouillir l'acide avec de l'hypophosphite de baryum, l'acide se colorera en brun et l'As se déposera à l'état métalloïdique, sous la forme d'un précipité brun foncé.

La solution concentrée répand à l'air d'abondantes fumées blanches.

Quand on la chauffe, elle perd une partie de son gaz. Le point d'ébullition s'élève et se fixe à 110° sous la pression de $0,760^{\text{mm}}$.

Le liquide qui distille à ce moment a pour composition $\text{HCl} + 8\text{H}^2\text{O}$. Mais si on fait varier la pression, le liquide qui distille à la même température n'a pas la même composition.

Cette variation montre qu'on n'a pas affaire à une combinaison chimique proprement dite.

Caractères. — Traité par l'azotate d'argent, No^3Ag , il donne un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl , insoluble dans Azo^3H , soluble dans l'ammoniaque.

C'est sur cette réaction qu'est basé son dosage par l'emploi d'une solution titrée de No^3Ag .

Toxicologie. — C'est un caustique puissant. Introduit dans le tube digestif à l'état concentré, il provoque des vomissements et produit des phénomènes inflammatoires et des ulcérations sur toutes les parties de la muqueuse.

Son contre-poison est l'hydrate de magnésie ou la magnésie calcinée. A défaut, on peut employer l'eau de savon.

On ne doit jamais faire usage du carbonate de magnésie,

car Co^2 en se dégageant distend l'estomac et en favorise la rupture.

Dans sa recherche, on devra observer que l'estomac à l'état normal contient un peu d'acide chlorhydrique.

COLLODION

On donne le nom de collodion à une solution de fulmicoton (pyroxyline) dans un mélange, en proportions convenables, d'alcool et d'éther.

Il fut introduit dans la thérapeutique par John Parker Maynard en 1847.

Consacrons d'abord quelques mots à la pyroxyline.

La cellulose nous est fournie à l'état à peu près pur par le coton, duvet qui recouvre les graines des *Gossypium* (Malvacées) et par la moëlle de sureau.

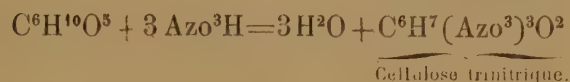
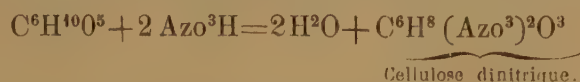
C'est une substance polymère de l'amidon, insoluble dans tous les dissolvants usuels, mais soluble dans le réactif de Sweitzer (oxyde de cuivre ammoniacal), inattaquable par la diastase, mais se convertissant à la longue en glucose sous l'influence de So^4H^2 et H^2O .

Pour la purifier on fait bouillir le coton avec une solution étendue de potasse, on le lave et, après traitement par le chlore, on l'épuise par les acides dilués, l'eau, l'alcool et l'éther.

Sous l'influence des acides, la cellulose subit des transformations remarquables.

Celluloses nitriques.— Sous l'influence de No^3H la cellulose se transforme en éthers qui constituent les pyroxylines.

Suivant la quantité d'acide employé, suivant la durée de la réaction on obtient des celluloses mono, di ou trinitrées.



La pyroxyline a été découverte par Schœnbein en 1847.

Elle conserve l'apparence du coton, elle est cependant moins flexible, moins douce au toucher et possède une faible teinte jaunâtre. Douée d'une inflammabilité redoutable, elle détone et brûle sans laisser de résidu solide. Cette substance prend feu à des températures qui diffèrent suivant la méthode employée pour sa préparation; quelquefois elle s'enflamme à des températures inférieures à 100°.

Le fulmi-coton est insoluble dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther sulfurique pur, mais un mélange de ces divers liquides jouit d'un pouvoir dissolvant remarquable.

C'est cette dissolution plus ou moins visqueuse qui a reçu le nom de collodion, et dont M. Maynard, de Boston, a utilisé le premier les propriétés adhésives dans le traitement de diverses affections chirurgicales.

Pour obtenir un collodion médicinal répondant aux conditions diverses :

1° De continuité dans l'enduit qu'il laisse sur les tissus.

2° De solidité suffisante de la couche de pyroxyle.

3° D'homogénéité de la solution éthéro-alcoolique.

il importe de préparer convenablement le fulmi-coton, base du médicament.

Deux procédés sont mis en usage ; mais, quel que soit le procédé employé, Soubeiran fait observer que dans la préparation du collodion médicinal, la réaction de l'acide nitri-

que sur le coton ne doit pas être prolongée au delà d'une certaine limite.

En effet, tandis que la pyroxyline pure est parfaitement soluble dans l'éther alcoolisé, la base du collodion médicinal doit contenir encore des parties qui se gonflent sans se dissoudre. Ce mélange laisse après évaporation une membrane feutrée plus solide que la pyroxyline pure.

1^{er} PROCÉDÉ. — Il convient à la préparation de petites quantités de pyroxyle.

Azotate de potasse pulv.	1000 gr.
Acide sulfurique à 1,84.	2000
Coton sec cardé.	100

On plonge le coton dans le mélange de sel et d'acide.

Après 15 minutes de contact, on retire le fulmi-coton et on le projette dans une grande quantité d'eau froide, on le sort de l'eau sans expression et l'on renouvelle plusieurs fois ces lavages jusqu'à ce que le liquide ne présente plus de réaction acide.

Le coton est alors égoutté et desséché à l'air libre sur des claies.

Il ne faut pas le porter à l'étuve, car il peut s'enflammer au-dessous de 100°.

2^e PROCÉDÉ. — C'est celui qui a été adopté par le Codex, à la suite des études faites par M. Adrian.

Dans ce procédé, on traite le coton par un mélange de SO^4H^2 à 1.84, et d'acide nitrique à 1.40.

Le fulmi-coton présente les qualités exigibles pour la confection du collodion médicinal en prenant deux précautions indispensables :

- 1° Dessiccation du coton à $+ 100^{\circ}$;
- 2° Emploi de So^4H^2 marquant 1.84 et de No^3H , marquant 1,40.

Formule	{ Acide sulfurique à 1.84	1.000
	{ Acide nitrique à 1.40	500
	{ Coton séché à $+ 100^{\circ}$	55

Mode opératoire. — Versez So^4H^2 dans No^3H laissez refroidir jusqu'à 30° environ. Introduisez le coton par petites portions, afin d'éviter un trop grand dégagement de chaleur, abandonnez le tout pendant 24, 36 ou 48 heures selon que la température est voisine de 35 , 25 ou 15° centigrades. Retirez alors la pyroxyline et opérez comme précédemment pour les lavages et la dessiccation.

Pour la préparation du collodion, le Codex a adopté la formule suivante :

Fulmi-coton	5
Ether rectifié du commerce.	75
Alcool à 95°	20

Faites dissoudre le fulmi-coton dans le mélange.

Collodion élastique. — Le collodion a la propriété de se rétracter en séchant et par suite de resserrer les tissus. — Dans les cas où cette rétraction est plus nuisible qu'utile, on a proposé d'employer le collodion élastique qui se prépare en ajoutant environ 7 gr. d'huile de ricin aux proportions indiquées ci-dessus.

Il est employé dans les brûlures, les engelures et pour faire avorter quelques inflammations douloureuses.

La médecine emploie le collodion salolé, cantharidé, iodoformé, morphiné, iodé, phéniqué.

ARSÉNIATE DE CHAUX. $\text{AsO}^4 \text{H Ca } 3\text{H}^2\text{O} = 234$

Par oxydation, l'arsenic métalloïdique donne deux anhydrides : l'anhydride arsénieux As^2O^3 et l'anhydride arsénique As^2O^5 .

Les hydrates de ces deux anhydrides constituent deux acides, l'acide arsénieux AsO^3H^3 , l'acide arsénique AsO^4H^3 , qui sont susceptibles de fournir des sels, les arsénites et les arséniates.

L'arséniat de chaux fait partie des sels dérivant de l'acide arsénique.

L'acide arsénique fut découvert par Scheele en 1776. — On le prépare par oxydation de As^2O^3 . — On obtient ainsi l'acide ortho-arsénique AsO^4H^3 . — Mais entre 140° et 180° , cet acide, par perte d'eau, se transforme en acide pyro-arsénique $\text{As}^2\text{O}^7\text{H}^4$, lequel perd de l'eau à son tour à 206° et se transforme en acide méta-arsénique AsO^3H .

Il existe donc aussi des pyro et des méta-arséniates.

L'acide arsénique AsO^4H^3 étant tribasique, de même que l'acide phosphorique, donnera trois sortes de sels.

Il n'est donc pas étonnant que nous trouvions trois arséniates de chaux

1° $(\text{AsO}^4)^2 \text{Ca}^3$. — Arséniat trimétallique. — Il se présente sous la forme d'un précipité insoluble dans H^2O soluble dans les acides.

2° $\text{AsO}^4 \text{H Ca}$. — Arséniat monométallique.

3° $(\text{AsO}^4)^2\text{H}^4 \text{Ca}$. — arséniat acide de chaux. — Il est soluble dans H^2O .

Le plus important des trois est l'arséniate monométallique.

Préparation. — Pour le préparer, on décompose une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) par une solution d'arséniate de soude ($\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$).

Il se forme tout d'abord un précipité. Ce précipité disparaît ensuite et l'on obtient finalement une masse cristalline peu soluble dans H_2O , mais soluble dans l'acide acétique, d'où il cristallise en octaèdres à base carrée. L'eau chaude le décompose. Elle le dédouble en sel acide $(\text{AsO}_4)_2\text{H}^+\text{Ca}$, qui se dissout et en sel tricalcique $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3$, qui reste insoluble.

On le trouve dans la nature, en masses confuses ou en petites aiguilles, sous le nom de pharmacolite

TEINTURE D'IODE

On donne le nom de teinture d'iode à une solution d'iode bi-sublimé dans de l'alcool à 90°.

Dans cet alcoolé, l'alcool agit simplement comme dissolvant et la teinture d'iode doit toutes ses propriétés à l'iode libre. Aussi, avant de traiter de la teinture d'iode, consacrons-nous quelques mots à l'iode lui-même.

Iode.—L'iode a été découvert par le salpêtrier Courtois, en 1811, dans les cendres de varechs. Davy l'appela iode en raison de la couleur violette de ses vapeurs.

C'est un corps très répandu dans la nature, quoique ne se rencontrant jamais qu'en petite quantité. Il accompagne toujours ses congénères, le chlore et le brome, et comme eux existe à l'état de combinaisons (iodures, quelquefois iodates). Il existe dans les eaux de la mer, dans beaucoup d'eaux minérales.

Les plantes marines (varechs, fucus) absorbant les iodures contenus dans les eaux de la mer, on retrouve ces sels dans les cendres de ces plantes ainsi que dans les cendres de divers mollusques. Les animaux marins supérieurs s'assimilent également l'iode que l'on trouve surtout dans l'huile de foie de morue.

Préparation.— Dans l'industrie, on le prépare en faisant passer un courant de chlore dans les eaux-mères des soutes

de varechs privées de sulfates et de chlorures et marquant 25° à l'aréomètre Baumé. Un excès de chlore, redissolvant l'iode, on arrête le courant dès que tout l'iode est précipité.

L'iode ainsi obtenu est ensuite purifié par sublimation.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé, presque noir, à éclat métallique. Il émet des vapeurs même à la température ordinaire, colore la peau en jaune. Très peu soluble dans l'eau, mais par contre très soluble dans l'alcool, l'éther, l'iodure de potassium, l'acide iodhydrique, avec une couleur brune; dans la benzine et le chloroforme, avec une couleur violette.

Le meilleur réactif de l'iode est l'empois d'amidon, avec lequel il donne une coloration bleue intense. Cette coloration disparaît vers 80° et reparaît par refroidissement. Par l'ébullition, la décoloration est permanente par suite de la volatilisation de l'iode.

Pharmacologie. — Il a été introduit dans la thérapeutique en 1819, par Coindet de Genève. On l'emploie avec succès dans le traitement du goitre, des affections scrofuleuses, gouteuses, contre les maladies de la peau et dans bien d'autres cas.

Usage interne. — On doit toujours l'administrer à l'état de dissolution, car il est irritant et même caustique. Les formes sous lesquelles on l'emploie le plus souvent sont sa solution alcoolique et dans les iodures alcalins.

On l'administre aussi sous forme de sirop (sirop de raifort iodé). On peut le dissoudre dans les liquides servant habituellement de boisson (vin, bière), ou l'incorporer à des aliments solides (chocolat, pain, biscuit).

Personne et Berthé proposent l'usage de l'huile iodée, et Renault celui de l'albumine iodée comme succédanés de l'huile de foie de morue ; mais ces médicaments ne peuvent la remplacer. Guillermond recommande les solutions iodo-tanniques.

On pratique quelquefois des inhalations de vapeurs d'iode en se servant d'un mélange d'iodure de potassium, d'iodate de potasse et d'acide sulfurique.

Usage externe. — Pour l'usage externe, on n'emploie que les solutions dans l'alcool ou dans les iodures alcalins.

Cependant, comme ces solutions provoquent sur la peau une irritation douloureuse et même la vésication, le Dr Méhu propose de leur substituer un produit d'une action plus douce, le coton iodé.

Coton iodé. — Ce coton se prépare en vaporisant de l'iode sur du coton dans un flacon bouché, à la température du bain-marie. Il a l'aspect du café torréfié et fixe environ 10 0/0 d'iode.

Téinture d'iode. — Le codex a adopté la formule suivante :

Iode bi-sublimé	10 gr.
Alcool à 90°	120 —

Faites dissoudre par trituration. Filtrez.

Un autre procédé de préparation consiste à enfermer l'iode dans un nouet que l'on plonge dans l'alcool, de manière que le liquide vienne effleurer seulement la portion inférieure du nouet.

Il s'établit un courant dans le liquide entre les couches de densité différente, et la dissolution s'opère toute seule.

La couleur de la teinture d'iode est rouge foncé. En masse elle paraît noire. Quand on y ajoute de l'eau, on précipite la plus grande partie de l'iode. Cette précipitation peut être prévenue en ajoutant à la liqueur un peu d'iodure de potassium. La teinture d'iode s'altère rapidement. Aussi doit-on n'en préparer que peu à la fois et la conserver dans des flacons en verre noir.

Altérations. — L'iode d'abord dissous réagit sur l'alcool. Il y a formation de IH et probablement d'un peu d'éther iodhydrique.

La chaleur accélère cette transformation.

Plus la solution est ancienne, moins il se sépare d'iode par l'addition d'eau. Ce fait s'explique par la formation de plus en plus grande de IH qui a la propriété de dissoudre l'iode.

Il faut surtout tenir compte de la précipitation de l'iode par l'eau, dans la préparation des solutions hydro-alcooliques destinées aux injections chirurgicales.

La teinture d'iode s'altérant rapidement, le pharmacien peut avoir intérêt à en connaître le titre. On y arrive par le dosage.

Dosage. — Deux méthodes sont employées.

1^{re} MÉTHODE. — Elle repose sur l'action de l'hyposulfite de soude $S^2O^3Na^2 \cdot 5H^2O$



Dans la réaction il se forme du tétrathionate de soude et de l'iodure de sodium. On fait une liqueur litrée de $S^2O^3Na^2 \cdot 5H^2O$, que l'on verse dans la solution d'iode; du poids

de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^25\text{H}^2\text{O}$ employé, on déduit la quantité d'iode. Le réactif témoin est l'empois d'amidon.

2° MÉTHODE. — Elle est basée sur la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique sous l'influence de l'iode en présence de l'eau. Le mode opératoire est identique au précédent.



Mais l'iode n'agissant pas en présence des acides, on doit opérer la solution de As^2O^3 au moyen d'un sel alcalin. Ce sel est le bicarbonate de soude (Co^3NaH) à cause de l'action des carbonates sur l'iode.

CHLORURE DE BARYUM PUR ($\text{BaCl}^2 2\text{H}^2\text{O}=244$)

Le chlorure de baryum est le résultat de l'action de HCl sur un sel de baryum.

La baryte (BaO) fut découverte en 1774 par Scheelle qui la nomma terre pesante. Le baryum se rencontre dans la nature, principalement à l'état de sulfate (barytine) et de carbonate (withérite, spath pesant). Ces minéraux sont souvent accompagnés de strontium et surtout de calcium.

Davy le premier a isolé le baryum en soumettant la baryte au courant d'une forte pile.

Le chlorure de baryum prend naissance par l'action du chlore sur la baryte à une température élevée. L'action du gaz chlorhydrique sur la baryte a lieu avec incandescence.

Préparation. — On peut employer deux procédés :

1^{er} PROCÉDÉ. — On dissout la withérite (carbonate de baryte naturel) dans HCl étendu et chaud. Mais la withérite renfermant presque toujours du calcium, du fer, du manganèse, doit être employée en excès ; dans ce cas, le baryum seul entre en dissolution :



2^{me} PROCÉDÉ. — On traite par HCl le sulfure de baryum (BaS) résultant de la réduction du sulfate de baryte naturel

par le charbon. On fait cristalliser, on fond les cristaux et on soumet le chlorure fondu à une nouvelle cristallisation.

Propriétés. — Le chlorure de baryum cristallise en tables orthorhombiques limpides, ayant pour composition $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{o}$, inaltérables à l'air.

Il perd son eau à 113° et fond au rouge. Par refroidissement, le BaCl^2 fondu se prend en une masse translucide; au contact de l'eau, il reforme l'hydrate.

Il est soluble dans l'eau et la solubilité augmente proportionnellement à l'élévation de température.

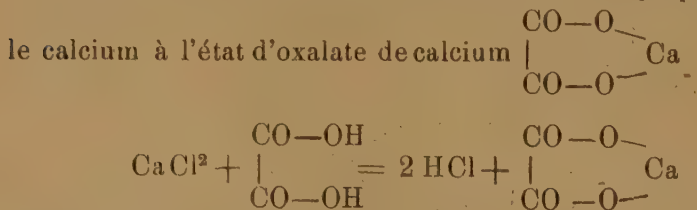
Il est insoluble dans l'alcool absolu.

L'acide chlorhydrique libre diminue sa solubilité qui est nulle dans l'acide concentré; ce dernier, en effet, précipite sa solution aqueuse.

Impuretés. — Malgré les précautions prises dans sa préparation, le BaCl^2 commercial renferme toujours des impuretés.

1° Il peut renfermer des sulfures résultant d'une décomposition incomplète du BaS . On s'en assure par l'action du nitro-prussiate de soude qui donne une coloration violette avec les sulfures.

2° Il renferme presque toujours du calcium. On s'en assure en traitant sa solution par l'acide oxalique libre qui précipite



Il se forme de l'HCl et de l'oxalate de calcium; mais ce

dernier étant soluble dans les acides forts, on doit neutraliser la solution avant l'opération.

Purification. — On se base sur la réaction précédente. On traite par $\begin{array}{c} \text{CO—OH} \\ | \\ \text{CO—OH} \end{array}$; on filtre, on évapore, on calcine pour détruire l'acide oxalique en excès, on fait redissoudre et cristalliser.

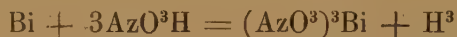
Usages. — C'est le réactif de l'acide sulfurique. Il sert aussi à le doser.

Pharmacologie. — Comme tous les sels de baryum, il est très vénéneux ; on doit l'employer avec circonspection. A haute dose, il provoque des vomissements abondants et des convulsions violentes.

NITRATE ACIDE DE BISMUTH $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} + 5\text{H}^2\text{O}$

Le nitrate acide de bismuth est l'azotate normal de bismuth. Il a pour formule $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} + 5\text{H}^2\text{O}$. Il cristallise avec 5 molécules d' H^2O .

Préparation. — On le prépare en traitant le bismuth métalloïdique par l'acide nitrique et faisant cristalliser la solution :



Il résulte de la substitution d'un atome de Bi triatomique à 3 atomes d'hydrogène monoatomique.

Propriétés. — Il cristallise en prismes transparents, solubles dans AzO^3H étendu, mais décomposables par l'eau.

C'est cette décomposition produite par l'eau qui est la base de la préparation du sous-nitrate de bismuth AzO^3BiO (azotate de bismuthyle).

La chaleur commence à le décomposer à 100° ; à 150° , il se transforme en azotate de bismuthyle ; à 260° , la décomposition est complète et on a un résidu d'oxyde de bismuth.

On l'emploie surtout pour la préparation du sous-nitrate de bismuth.

La médecine administre le sous-nitrate de bismuth à l'intérieur à doses assez élevées, c'est dire qu'on doit l'obtenir exempt de toute impureté.

Il faut donc employer du bismuth purifié pour préparer l'azotate de bismuth, ce qui nous amène à dire quelques mots de ce métalloïde

Le bismuth fut mentionné pour la première fois par Agricola au début du XVI^{me} siècle. On le rencontre à l'état natif et cristallisé dans les gisements argentifères de la Saxe et de la Bohême.

Préparation. — On le sépare de sa gangue en fondant le bismuth natif à une température modérée dans de grands tubes de fer inclinés. Le métal fond et s'écoule.

Purification. — Une première purification consiste à le fondre avec de l'azotate de potasse pour oxyder le soufre et l'arsenic ; mais il renferme encore ordinairement du plomb.

Pour l'en débarrasser, on le dissout dans l'acide azotique, on précipite la solution par l'ammoniaque, et l'oxyde de bismuth mélangé de sous-azotate recueilli est réduit à l'état de bismuth par le flux noir (mélange de charbon et de carbonate de potasse que fournit la calcination de la crème de tartre en vase clos).

Le bismuth ainsi purifié peut servir à préparer le nitrate.

EXTRAIT DE SABINE

Nous ferons d'abord une étude succincte des extraits.

La préparation d'un extrait exige trois opérations :

1° *Le choix de la plante ;*

2° *La préparation des liqueurs :*

Extraits de sucs.— Dans ce cas, on prépare le suc par la méthode ordinaire et on le dépure ou non par la chaleur suivant qu'on veut un extrait de suc dépuré ou non dépuré.

Dans le cas où les tissus de la plante ne sont pas gorgés de suc, il faut la traiter par un liquide approprié. Suivant les principes que l'on veut dissoudre, on emploie l'eau, l'alcool ou l'éther.

Suivant la plus ou moins grande facilité avec laquelle le végétal abandonne ces principes, on opère par lixiviation, macération, infusion ou décoction.

3° *Evaporation de la liqueur obtenue.* — C'est l'opération la plus importante de la préparation de l'extrait.

On opérerait tout d'abord l'évaporation dans une bassine à feu nu.

Mais on reconnut bientôt qu'on courait le danger de brûler l'extrait et que l'application d'une température élevée faisait subir aux principes extractifs une altération profonde. On trouva préférable de faire l'évaporation au bain-marie, en agitant continuellement.

Ce mode opératoire étant encore défectueux par suite de l'action de l'oxygène de l'air sur la substance pendant tout le temps de l'évaporation, plusieurs auteurs ont conseillé d'opérer l'évaporation dans le vide à une basse température (40° environ).

Cette méthode donne d'assez bons résultats.

Dans ces dernières années on a proposé pour l'évaporation des liqueurs une méthode qui consiste à séparer les principes extractifs des liquides qui leur servent de véhicule par plusieurs congélations successives.

Les extraits se présentent sous trois formes: mous, secs ou fluides.

Les meilleurs sont encore les extraits mous, les extraits secs étant trop hygrométriques et s'altérant trop rapidement.

Quant aux extraits fluides, on ne doit les accepter que comme des solutions titrées d'extraits secs) après avoir déterminé rigoureusement la quantité d'extrait sec qu'ils renferment

L'extrait de sabine se prépare au moyen de l'alcool et par lixiviation.

Le Codex adopte la formule suivante:

Feuilles sèches de sabine	1000 gr.
Alcool à 60°	6000 gr.

Réduisez les feuilles de sabine en poudre demi-fine. Introduisez cette poudre dans un appareil à déplacement en prenant toutes les précautions indiquées pour la lixiviation. Versez sur cette poudre, modérément tassée, la quantité d'alcool nécessaire pour qu'elle en soit pénétrée dans toutes ses parties. Fermez alors l'appareil et laissez en contact pendant 12 heures.

Au bout de ce temps, rendez l'écoulement libre et faites

passer successivement sur la sabine la totalité de l'alcool prescrit.

Distillez la liqueur pour en retirer l'alcool, et concentrez au bain-marie en consistance d'extrait mou.

Nous terminerons en disant quelques mots de la sabine, qui est la base du médicament.

Sabine (*Juniperus Sabina*). — Petit arbrisseau de la famille des conifères, du genre *Juniperus*. Les feuilles sont ovales, petites, ressemblant à des écailles, convexes sur le dos, imbriquées sur 4 rangs, de couleur vert foncé, à saveur âcre et amère, à odeur forte.

Les fruits sont pisiformes, charnus, d'un brun-noirâtre, portés sur des pédoncules recourbés.

On distingue deux sortes de sabine : la sabine mâle et la sabine femelle.

Les feuilles et les jeunes rameaux contiennent une forte proportion de principes résineux et une huile essentielle doués d'une extrême âcreté et capables de produire une vive inflammation de la peau. Elle est quelquefois appliquée sur les plaies pour cautériser les bourgeons charnus ou pour déterger des ulcères chroniques.

A l'intérieur, elle détermine un véritable empoisonnement, en produisant une inflammation violente de l'estomac.

A dose ménagée, la sabine constitue un excitant énergique dont l'action retentit sur l'utérus et peut amener l'apparition des règles dans le cas où elles ont manqué par suite d'atonie. Ce médicament doit être manié avec prudence, car il développe quelquefois des métrorrhagies graves et peut même amener l'avortement. On ne l'emploie guère que sous forme de poudre (60 à 80 centigrammes) ou en infusion (2 grammes).

Enfin, sous forme d'extrait alcoolique.

MELLITE DE MERCURIALE

Les mellites sont de véritables sirops dans lesquels le sucre de canne est remplacé par du miel, mais ils se conservent bien moins que ces derniers.

La présence du lévulose et du dextrose dans le miel exerce une influence sur la préparation des mellites. Les solutions aqueuses de ces glucoses s'altèrent promptement. L'ébullition seule les colore en brun, surtout en présence des alcalis même les plus faibles. Il faudra donc éviter, dans la préparation des mellites, l'action prolongée de la chaleur et surtout l'existence de sels à réaction alcaline.

La clarification se produit sous l'influence de l'ébullition par la production d'écumes. Mais, si on a à la pratiquer, il faut employer la pâte de papier et non pas l'albuminé, dont l'alcalinité nuirait à la valeur du produit.

Ils se distinguent des sirops par leur saveur et par la manière dont ils se comportent avec les réactifs des principes sucrés.

Ils brunissent à l'ébullition en présence des alcalis ; réduisent adondamment la liqueur de Fehling ; subissent directement la fermentation alcoolique.

Nous donnons ici la formule adoptée par le Codex pour le mellite de mercuriale :

Mercuriale sèche	125 gr.
Eau distillée	1000
Miel blanc	1000

Faites infuser la plante dans l'eau pendant 12 heures ; exprimez, passez, laissez déposer ; décantez et faites avec la

liqueur claire et le miel un mellite marquant 1,27 au densimètre. Clarifiez au papier et passez.

Le mellite de mercuriale a une couleur brun-verdâtre. Sa saveur est légèrement amère. D'après Freuner, ses propriétés laxatives paraissent dues à un principe amer non défini.

Il contient un alcali appelé mercurialine, mais qui n'est qu'un mélange de diméthylamine et de triméthylamine.

Nous terminerons par la description de la plante qui donne ses propriétés au mellite.

Mercuriale (*Mercurialis annua*). — Petite plante de la famille des Euphorbiacées, du genre *Mercurialis*.

Il en existe deux. Ce sont des plantes dioïques. Les fleurs sont pourvues d'un périanthe à 3-4 divisions, 10-12 étamines exsertes, ovaire à 2 rarement 3 loges monospermes, surmonté de 2-3 styles à stigmates bifides.

La plus importante est la *Mercurialis annua*, ou Foinrolle. La tige est rameuse, glabre, anguleuse; les feuilles opposées, glabres, vertes, serretées, ovales-aiguës, longuement pétiolées; les fleurs dioïques: Les mâles en épis axillaires, longs, dressés, grêles, interrompus, les femelles géminées à pédicelles courts; l'ovaire arrondi, didyme, hérissé. L'odeur de la plante est nauséuse. Elle a des propriétés laxatives. Elle contient un suc aqueux verdâtre, mais non laiteux, comme les autres Euphorbiacées.

Il existe aussi la *Mercuriale vivace* (*Mercurialis Perennis*).

FIN

Vu et permis d'imprimer:
Montpellier, le 22 février 1893.
le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide chlorhydrique pur.

Collodion.

Arséniate de chaux.

Teinture d'iode.

Chlorure de baryum pur.

Nitrate acide de Bismuth.

Extrait de sabine.

Mellite de mercuriale.
